

Das Verhalten der Kaliumchromate bei höherer Temperatur.

Von

E. GROSCHUFF.

Mit 2 Figuren im Text.

In neuerer Zeit sind zahlreiche Arbeiten über die Chromsäure und die Chromate erschienen. Die meisten beschäftigen sich mit Vorgängen und Zuständen in wässriger Lösung oder mit dem Verhalten der Salze bei Gegenwart von Wasser. Über das Verhalten der Chromate bei höherer Temperatur sind wir dagegen fast nicht orientiert. Im besonderen wissen wir noch nichts über die Existenzbedingungen der Polychromate in der Nähe ihrer Schmelztemperaturen.¹ Mit der von G. TAMMANN² ausgearbeiteten Methode der thermischen Analyse hoffte ich, mich näher über die Existenzgebiete und das Verhalten der Chromate bei höheren Temperaturen orientieren zu können. Mit Rücksicht auf die Erfahrungen, die ich früher³ über die Beständigkeit mehrfach saurer Salze machen konnte, wählte ich zur Untersuchung zunächst die Kaliumchromate.

I. Kaliummonochromat.

Es ist bekannt, daß Kaliummonochromat, K_2CrO_4 , beim Erhitzen seine Farbe unter Dekrepitieren ändert; bei gewöhnlicher Temperatur schwefelgelb, färbt es sich mit zunehmender Temperatur lebhaft rot, um beim Abkühlen wieder die frühere Farbe anzunehmen. Es liegt nahe, diese Farbenänderung auf eine Umwandlung zweier Modifikationen dieses Salzes zurückzuführen. In der Literatur findet sich jedoch keine Angabe über eine Umwandlungs-

¹ (Nachschrift bei der Korrektur.) Kürzlich sind von S. ŽEMČUŽNY, *Z. anorg. Chem.* **57** (1908), 267, Schmelzen von Kaliumchlorid mit Kaliumchromat bzw. mit Kaliumdichromat nach einer besonders empfindlichen Methode (Registrierapparat von KURNAKOW) untersucht worden, wobei auch die Schmelz- und Umwandlungspunkte dieser Chromate genau bestimmt wurden.

² G. TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* **37** (1903), 303; **45** (1905), 24; **47** (1905), 294.

³ E. GROSCHUFF, Saure Nitrate; *Z. anorg. Chem.* **40** (1904), 1.

temperatur. Nach OSTWALD¹ handelt es sich lediglich um eine Verschiebung des Gebietes, in welchem das Salz die Strahlen des weißen Lichtes absorbiert, mit der Temperatur, und zwar wandert das Absorptionsgebiet aus dem Violett nach dem Grün, also nach längeren Wellen, wenn die Temperatur steigt.

1. Umwandlung und Farbenänderung beim Kaliumchromat.

Bei dem Versuch, die Schmelztemperatur zu bestimmen, fand ich auf den Abkühlungskurven aufser dem Haltepunkt für die Krystallisation der Schmelze (971°) noch einen zweiten sehr deutlichen Haltepunkt bei 666° (vgl. Tabelle 1 auf S. 106). Da dieser Haltepunkt auch auf der Erhitzungskurve zu beobachten war, liegt eine reversible Umwandlung zweier krystallisierter Modifikationen des Kaliumchromats vor. Dies bewog mich, auch die Farbenänderung des Kaliumchromats beim Erhitzen näher zu untersuchen.

Ich erhitze hierzu das Kaliumchromat in einem Reagensrohr zunächst im Wasser-, dann im Salpeterbade auf konstante Temperaturen. Bei 100° war das Chromat bereits etwas dunkler als bei Zimmertemperatur. Mit steigender Temperatur dunkelte das Chromat weiter nach, zugleich trat immer deutlicher die rote Farbe hervor; bei 250° war das Chromat etwa apfelsinengelb, bei 400° wie das Kaliumdichromat gefärbt. Die Zeitdauer des Erhitzens war auf die Farbe ersichtlich ohne Einfluss. Ein plötzlicher an eine bestimmte Temperatur gebundener Farbenwechsel war keinesfalls zu beobachten. Auch macht die Farbenänderung nicht bei der Umwandlung bei 666° Halt. Die Farbe vertieft sich jenseits desselben mit zunehmender Temperatur bis zu einem ziemlich dunklen Rot. Ein Sprung oder ein Knick macht sich bei der Umwandlung in der Farbenänderung nicht bemerkbar; die durch die Umwandlung etwa hervorgerufene Farbenänderung ist jedenfalls weniger auffällig als die Farbenänderung, welche jede der beiden Modifikationen ausserhalb des Bereiches der Umwandlungstemperatur bei größeren Temperaturänderungen erleidet.

Parallel mit der Farbenänderung läuft noch eine zweite Erscheinung, das Dekrepitieren. Untersucht man diese Erscheinung, wie oben die Farbenänderung, so findet man, dass das Dekrepitieren bei etwa 200° merklich wird, und, oberhalb der Umwandlung bei 666° aufhört. Auch wenn man mit dem Erhitzen stufenweise vor-

¹ OSTWALD, Grundlinien der anorganischen Chemie, 1900, (1. Aufl.), S. 614.

schreitet und jedesmal bei konstanter Temperatur so lange erhitzt, bis das Dekrepitieren beendet erscheint, tritt es stets wieder von neuem auf, sobald man die Temperatur steigert. Die Krystalle zeigen erst Risse und Spalten, zerspringen allmählich in kleinere Stücke und zerfallen schliesslich in ein feinkörniges (krystallinisches) Pulver. Von dem Dekrepitieren verschieden ist das knisternde Geräusch, welches die Umwandlung begleitet, insofern als das Knistern während der Umwandlung nicht nur beim Erhitzen, sondern auch beim Abkühlen regelmässig bemerkbar ist, das Dekrepitieren zwischen 200 und 666° aber nur beim Erhitzen von aus wässriger Lösung erhaltenen Krystallen erfolgt. Wiederholt man das Erhitzen mit demselben Präparat von Zimmertemperatur ausgehend, so beobachtet man, wenn das Präparat bereits das erstemal über 666° hinaus erhitzt war, nur das die Umwandlung bei 666° begleitende Knistern. Es liegt nahe, das Dekrepitieren zwischen 200 und 666° auf eingeschlossene Spuren Mutterlauge zurückzuführen. In der Tat konnte auch beim Kaliumchromat das Austreten von Wasser beobachtet werden. In dem vorliegenden Fall überrascht besonders die Höhe der Temperatur, bei welcher noch Mutterlauge zurückbleibt. Andauernd auf ca. 400° erhitztes Kaliumchromat verlor beim Erhitzen auf höhere Temperatur noch deutlich nachweisbare Spuren Wasser unter lautem Dekrepitieren. Es scheint, als ob erst bei der durch die Umwandlung bei 666° erfolgenden gänzlichen Zertrümmerung des Krystallbaues die letzten Reste des eingeschlossenen Wassers entweichen. Auch beim Kaliumsulfat beobachtet man ähnliche auffällige Dekrepitationserscheinungen; die Menge der eingeschlossenen Mutterlauge pflegt bei diesem Salz weniger auffällig als bei dem Chromat zu sein. Diese Beispiele zeigen von neuem, wie schwer es ist, eingeschlossene Wasserspuren aus Krystallen zu entfernen, eine Tatsache, auf welche TH. W. RICHARDS¹ bei seinen Atomgewichtsuntersuchungen wiederholt aufmerksam gemacht hat.

Die neuere Krystallographie hat mehrfach gezeigt, dass bei manchen Salzen Di- und Polymorphie erst bei den Mischkrystallen hervortreten. Durch Anwendung der thermischen Analyse fand BOEKE² bei den Natriumsalzen der Schwefelsäuregruppe eine grosse Zahl von Modifikationen mit verwickelten Isomorphiebeziehungen. Es schien mir nicht ausgeschlossen, dass sich hinter den oben be-

¹ TH. W. RICHARDS, Vortrag, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **40** (1907), 2770.

² BOEKE, *Z. anorg. Chem.* **50** (1906), 355.

schriebenen Erscheinungen eine Neigung zur Bildung weiterer Modifikationen des Kaliumchromats versteckt. Ich habe deshalb noch das Verhalten des Kaliumchromats zu einem isomorphen Salze, und zwar zu Kaliumsulfat, zu studieren gesucht.

2. Das System Kaliumchromat-Kaliumsulfat.

Es ist schon lange¹ bekannt, daß Kaliumchromat und Kaliumsulfat, aus wässriger Lösung gewonnen, beide rhombisch krystallisieren und miteinander isomorph sind. Die Isomorphie ist ziemlich weitgehend, entspricht aber doch nicht völlig dem idealsten Fall. Nach L. STIBING² läßt sich nämlich die Größe der topischen Achsen der Mischkrystalle nicht nach der einfachen Mischungsregel berechnen. Nach optischen Beobachtungen von E. MALLARD³ ist das Kaliumsulfat dimorph; das bei gewöhnlicher Temperatur rhombische Salz geht zwischen 600 und 650° in eine hexagonale Modifikation über. LE CHATELIER⁴ fand auf thermischem Wege 550° als Umwandlungstemperatur. HÜTTNER und TAMMANN⁵ geben neuerdings 587° an. Über die Isomorphie des Kaliumchromats und -sulfats bei höherer Temperatur ist noch nichts bekannt.

Der Schmelzpunkt des Kaliumsulfats ist öfter⁶ bestimmt worden, zuletzt von HÜTTNER und TAMMANN,⁵ welche als Schmelzpunkt 1074° fanden. Den Schmelzpunkt des Kaliumchromats gibt LE CHATELIER zuerst⁴ zu 975°, später⁷ zu 940° an.

Das angewandte Versuchsverfahren schloß sich im wesentlichen der im Göttinger Institut für anorganische Chemie ausgearbeiteten thermischen Analyse an. Kaliumsulfat und Kaliumchromat, welche wegen des lästigen Dekrepitierens zuvor über die Umwandlung bei 666° hinaus erhitzt worden waren, wurden in Porzellangefäßen von Reagensglasform in einer Gesamtmenge von 20.0 g zusammengeschmolzen. Nach gutem Umrühren wurde die Abkühlungs- und

¹ MITSCHERLICH, *Pogg. Ann.* 18 (1830), 168. — BROOKE, *Ann. d. phil.* 22, 120.

² STIBING, *Z. f. Krystall.* 41 (1906), 611.

³ Vergl. O. LEHMANN, *Molekular-Physik*, Bd. 1, S. 171, (Leipzig 1888). — GROTH, *Einleitung in die chem. Krystall.*, S. 6, (Leipzig 1904).

⁴ LE CHATELIER, *Bull. soc. chim.* [2] 47 (1887), 300.

⁵ HÜTTNER und TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* 43 (1904), 215.

⁶ Vergl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Tabellen*, 3. Aufl., S. 275.

⁷ LE CHATELIER, *Compt. rend.* 118 (1894), 350. 709. 800.

die Erhitzungskurve je zweimal aufgenommen. Zur Temperaturmessung diente ein an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichtetes LE CHATELIER'Sches Thermoelement, welches durch Bestimmung des Schmelzpunktes des Kaliumsulfats öfters kontrolliert wurde. Die Ablesungen erfolgten in der Regel alle 10 Sekunden. Das Thermoelement war dabei durch ein dünnwandiges Porzellanrohr vor der Berührung mit der Schmelze geschützt. Die kalte Lötstelle wurde auf 0° gehalten, wodurch eine besondere Korrektur für die Temperatur derselben überflüssig wird. Als Heizquelle dienten selbstgefertigte elektrische Öfen: Mit einem Boden versehene eiserne Röhren von etwa 12 cm Länge und 2 cm innerem Durchmesser wurden mit etwa drei Lagen Asbestpapier umgeben, und dann mit etwa 8.8 m Nickeldraht von 0.5 mm Durchmesser spiralförmig umwickelt. Die Zwischenräume zwischen den Spiralen, sowie den einzelnen Asbestlagen wurden mit einem feinen Tonbrei ausgefüllt zur Verbesserung der Isolation, insbesondere auch gegen das Eisenrohr. Nach dem Trocknen kam das Rohr in einen Tonzylinder von etwa 7 cm Durchmesser, während der Zwischenraum mit Magnesia usta ausgefüllt und oben mit Asbestpappe abgeschlossen wurde. Dieser Ofen hat sich ausgezeichnet für die Versuche bewährt. Es können leicht und schnell Temperaturen bis zu etwa 1200° erreicht werden. Die Erhitzung ist sehr gleichmäßig, so daß die darin befindlichen Porzellanröhren auch bei raschem Erhitzen nicht springen.

In Tabelle 1 sind die Resultate der Abkühlungskurven zusammengestellt und in Fig. 1 graphisch dargestellt. Das Ende der

Tabelle 1.
System Kaliumsulfat-Kaliumchromat.

Gehalt an K_2SO_4		Krystallisation			Umwandlung		
Gew.- %	Mol.- %	Temp. in ° C	Zeit- dauer in Sek.	Abkühlungs- geschwindig- keit in ° C pro Sek.	Temp. in ° C	Zeit- dauer in Sek.	Abkühlungs- geschwindig- keit in ° C pro Sek.
(K_2CrO_4)							
0	0	971	160	0.65	666	110	0.28
20	21.8	975—965	130	0.63	652—644	110	0.27
40	42.6	996—989	115	0.67	640—637	90	0.28
60	62.6	1017—1011	115	0.65	625—624	90	0.23
80	81.7	1038—1032	125	0.65	605	100	0.25
(K_2SO_4)							
100	100.0	1072	125	0.65	586	110	0.25

Krystallisations-, resp. Umwandlungsintervalle ist nach der Methode von TAMMANN¹ berechnet, welche auf einem Vergleich der Abkühlungskurven des untersuchten Gemisches und der reinen Komponenten beruht. Da die Erhitzungskurven etwas weniger gleich-

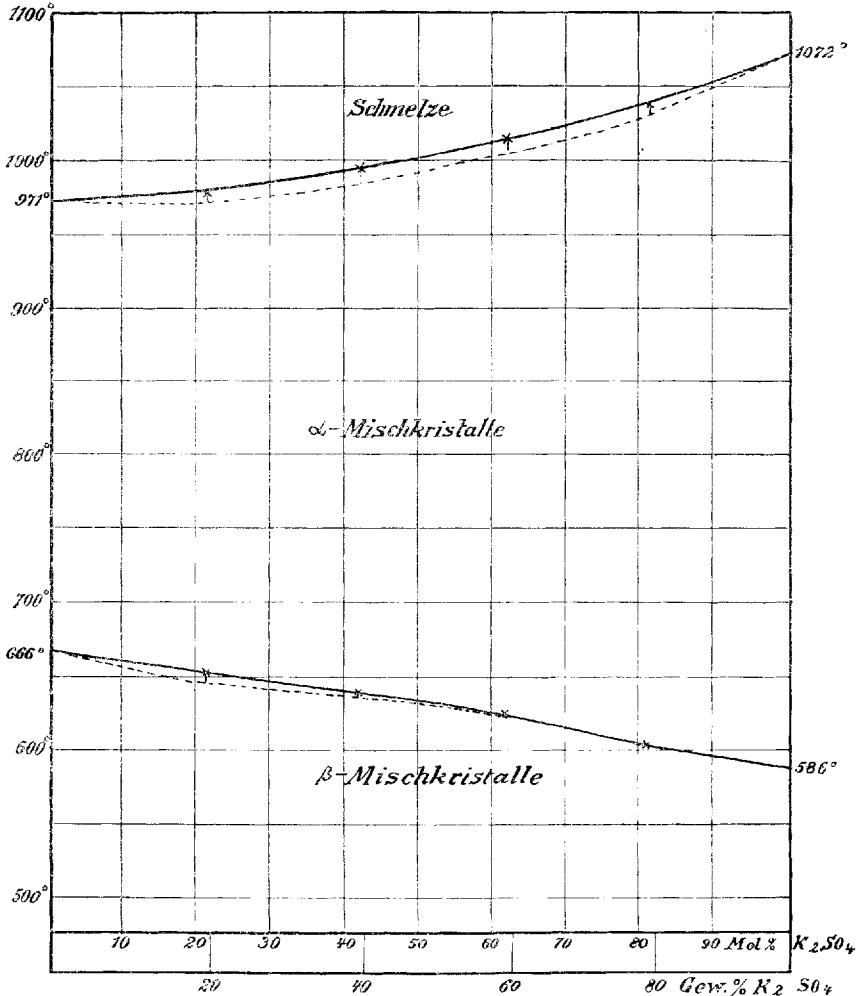


Fig. 1. Zustandsdiagramm Kaliumsulfat-Kaliumchromat.

mäßig ausgebildet waren als die Abkühlungskurven, sind sie hier nicht berücksichtigt worden; doch ergaben sie fast die gleichen Resultate wie diese.

¹ G. TAMMANN, Z. anorg. Chem. **47** (1905), 136.

Wie das Zustandsdiagramm in Fig. 1 zeigt, liegen sehr einfache Verhältnisse vor. Kaliumchromat und Kaliumsulfat bilden sowohl bei der Krystallisation aus dem Schmelzfluß (im α -Zustand), als auch nach der Umwandlung (im β -Zustand) eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen ohne Maximum oder Minimum in der Schmelz- bzw. Umwandlungskurve. Es sind daher nicht nur die bei gewöhnlicher Temperatur existierenden β -Formen, sondern auch die α -Formen der beiden Salze miteinander isomorph; während die β -Mischkrystalle rhombisch sind, dürften die α -Mischkrystalle hexagonal sein. Das Kaliumchromat besitzt eine starke Färbekraft; Mischkrystalle mit 20% Kaliumchromat erschienen noch schwefelgelb. Die Farbeänderungen, welche bei reinem Kaliumchromat beobachtet wurden, zeigten sich auch bei den Mischungen. Neue Modifikationen wurden nicht aufgefunden.

II. Das System Kaliumchromat-Chromsäure.

1. Die Chromsäure.

Nach Angaben in der Literatur soll sich Chromsäure erst nach dem Schmelzen zersetzen. Als Zersetzungstemperaturen finden sich angegeben oberhalb 250°,¹ sowie oberhalb 200°.² Nach TRAUBE³ schmilzt die Chromsäure bei 180—190°, nach MOISSAN⁴ erstarrt sie bei ca. 170°. Nach ZETTNOW⁵ läßt sich die Chromsäure bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt schmelzen, und beginnt bei 170° zu erstarren unter Temperaturerhöhung auf 192—193° während des Krystallisierens. Es schien danach vielleicht noch möglich, das Schmelzdiagramm des Systems Chromsäure-Kaliumchromat aufzunehmen.

Chromsäure, Präparat „Kahlbaum“, wurde in Glasgefäßen im elektrischen Nickeldrahtofen geschmolzen und die Abkühlungskurve mit einem in der Reichsanstalt geeichten Thermolement aus Kupfer-Konstantan aufgenommen. Je nach dem Grade der Unterkühlung wurden verschiedene Krystallisationstemperaturen erhalten.

¹ ROSCOE-SCHORLEMMER, Ausführliches Lehrbuch der Chemie, 2. Bd., (2. Aufl., 1888—89), S. 595, und andere Lehrbücher.

² MOISSAN, *Traité de chimie minérale*, Bd. IV, S. 620.

³ TRAUBE, *Lieb. Ann.* **66** (1848), 165.

⁴ MOISSAN, *Ann. chim. phys.* [6] **5** (1885), 468.

⁵ ZETTNOW, *Pogg. Ann.* **143** (1871), 474.

Die Chromsäure ist bei diesen Temperaturen bereits zähflüssig, und die Krystallisationsgeschwindigkeit offenbar schon zu gering, so daß die wahre Schmelztemperatur nach Beginn der spontanen Krystallisation nicht mehr erreicht werden konnte. Unterkühlungen wurden bis auf 170° herab erhalten; die Krystallisationstemperatur war dann 180 — 183° . Beim Erhitzen ergab sich als Schmelzpunkt 196° . Bei etwa 200° machte sich bereits Zersetzung bemerkbar durch schwachen Geruch nach Ozon und Auftreten einzelner kleiner Gasblasen. Hielt man die Temperatur einige Zeit auf 200° , wurde infolge der Zersetzung eine etwas niedrigere Schmelztemperatur gefunden; auch die Fähigkeit zur Unterkühlung vergrößerte sich dann.¹ Es ist nicht ausgeschlossen, daß die wahre Schmelztemperatur der Chromsäure noch etwas höher liegt als bei 196° .

Die Hoffnung, daß die Chromsäure auf Zusatz von Kaliumchromat erheblich beständiger werden könnte, wurde nicht erfüllt. Die Chromsäure ließ sich weder mit Kaliumchromat noch mit Kaliumdichromat ohne erhebliche Zersetzung zusammenschmelzen. Auch Kaliumtrichromat, welches nach SCHREINEMAKERS² aus einer Lösung von Kaliumdichromat und Chromsäure in Wasser dargestellt war, zersetzt sich beim Schmelzen. Es wurde deshalb darauf verzichtet, Systeme mit mehr als 50 Mol.-% CrO_3 zu untersuchen. Dagegen ließ sich leicht das Schmelzdiagramm für Kaliumdichromat-Kaliummonochromat aufnehmen.

2. Das System Kaliumdichromat-Kaliummonochromat.

Kaliumdichromat und Kaliummonochromat wurden in Porzellan-gefäßen zusammengeschmolzen. Die Resultate der Abkühlungskurven sind in Tabelle 2 und in Fig. 2 zusammengestellt. Die Zeitdauer der Umwandlung ist in Senkrechten (mit willkürlicher Einheit für die Zeit) auf der Umwandlungslinie, die der eutektischen Krystallisation auf der eutektischen Horizontalen aufgetragen. Aus den Erhitzungskurven war das Ende der Schmelzung meist nicht gut zu ermitteln. Das Eutektikum $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{CrO}_4$ liegt bei ca. 393° und ca. 99 Gew.-% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, also dem Schmelzpunkt des reinen Kaliumdichromats, 396° , sehr nahe. Die Umwandlung des

¹ Bei längerem Erhitzen (6 Stunden) im zugeschmolzenen evakuierten Glasrohr konnte auch an krystallisierter Chromsäure unterhalb der Schmelztemperatur (bei 150 — 160°) Zersetzung derselben beobachtet werden.

² SCHREINEMAKERS, *Zeitschr. phys. Chem.* **55** (1906), 85; vergl. auch KOPPEL und BLUMENTHAL, *Z. anorg. Chem.* **53** (1907), 228.

Tabelle 2.

System Kaliumchromat-Chromsäure (bzw. Kaliumdichromat).

Gehalt an			Abkühlungs- geschwindig- keit in ° C pro Sek.	Temp. d. ersten Knick in ° C	Umwandlung		Eutekt. Krystall.	
K ₂ Cr ₂ O ₇	CrO ₃				Temp. in ° C	Zeit- dauer in Sek.	Temp. in ° C	Zeit- dauer in Sek.
Gew.- %	Gew.- %	Mol.- %						
(K ₂ CrO ₄)								
0	0	0	0.65	971 (Zeitd.160)	666	110	—	—
25.0	8.5	15.3	0.55	909	665	80	390	175
50.0	17.0	28.4	0.35	812	665	40	393	280
75.0	25.5	39.9	0.23	675	665	10	393	400
90.0	30.6	46.1	0.21	504	—	—	394	450
95.0	32.3	48.1	0.18	444	—	—	392	460
97.5	33.1	49.0	0.17	414	—	—	393	495
98.75	33.6	49.5	0.15	402	—	—	394	495
(K ₂ Cr ₂ O ₇)								
100.0	34.0	50.0	0.22	396 (Zeitd.495)	—	—	—	—

α - K_2CrO_4 in β - K_2CrO_4 erfolgt in Berührung mit einer Schmelze, die ca. 75.5 Gew.-% $K_2Cr_2O_7$ enthält. Die Schmelzkurve für Kaliummonochromat zerfällt demgemäß in zwei Teile, welche sich ohne wesentlichen Knick fortsetzen.

Nach E. MITSCHERLICH¹ krystallisiert Kaliumdichromat aus der Schmelze in derselben (triklinen) Form, wie bei gewöhnlicher Temperatur aus wässriger Lösung, zerfällt aber beim Abkühlen bei einer bestimmten Temperatur zu einem Pulver. Nach MITSCHERLICH rührt das Zerfallen des geschmolzenen Salzes von einer ungleichen Zusammenziehung der Krystalle nach verschiedenen Richtungen her. Nach G. TAMMANN² liegt aber eine Umwandlung mit unmerklicher Energieänderung bei großer Volumenänderung vor; die Abkühlungskurve zeigte keine Diskontinuität, während das Probierglas bei 240° infolge der die Umwandlung begleitenden Ausdehnung gesprengt wurde. Ich fand auf den Abkühlungskurven ebenfalls keinen Knick.³

¹ E. MITSCHERLICH, *Pogg. Ann.* 28 (1833), 120.

² G. TAMMANN, *Krystallisieren und Schmelzen*, (Leipzig 1903), S. 40.

³ (Nachschrift bei der Korrektur.) S. ŽEMČUŽNY, *Z. anorg. Chem.* 57 (1908), 273, ist es inzwischen mittels einer empfindlicheren Methode (Registrierapparat von KURNAKOW und ungeschütztes Thermolement) gelungen einen deutlich ausgesprochenen Haltepunkt bei 236° aufzufinden.

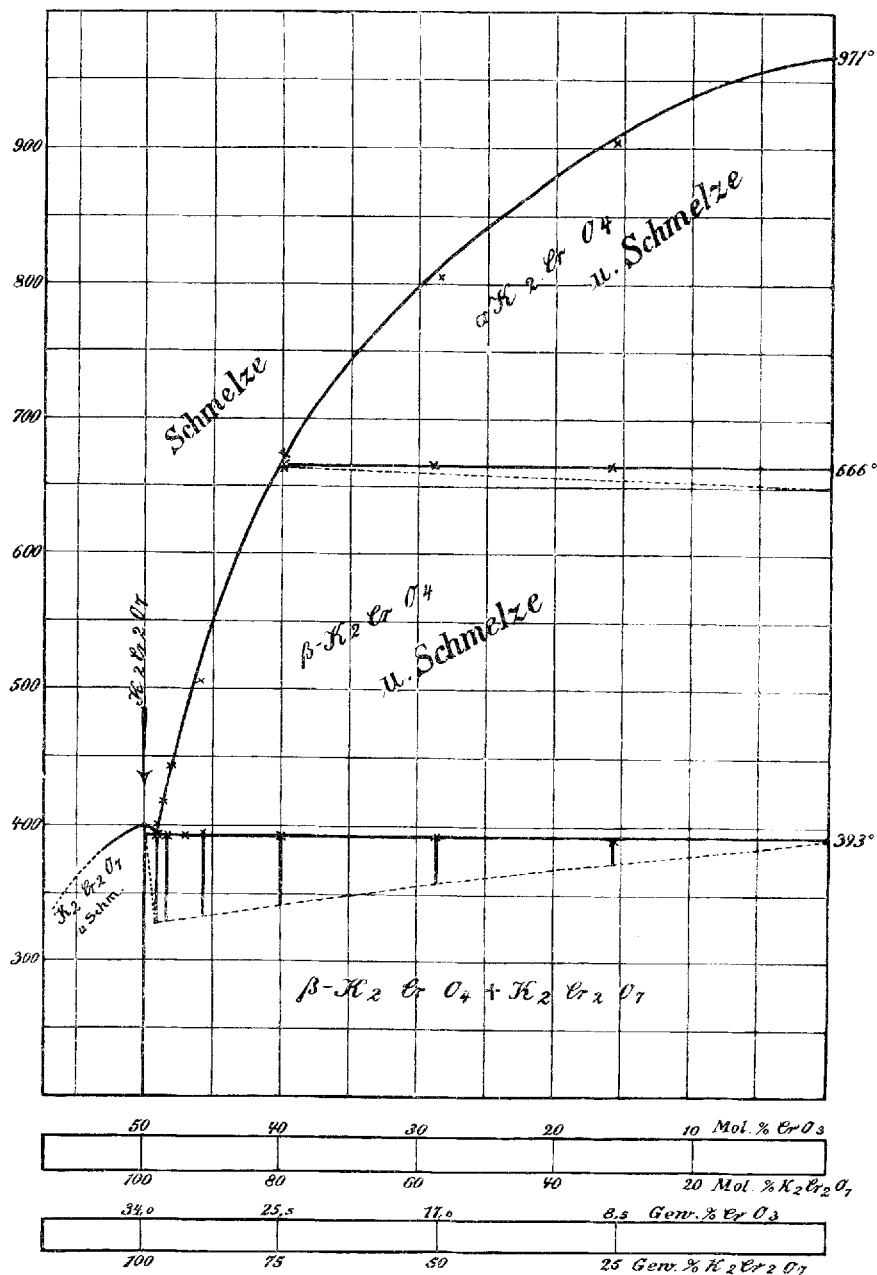


Fig. 2. Zustandsdiagramm Kaliumchromat-Kaliumdichromat (Chromsäure-Kaliumchromat).

Durch die Ausdehnung wurden selbst Porzellengefäße mit 2 mm dicken Wänden gesprengt.

Das Kaliumdichromat verträgt hohes Erhitzen auch nicht völlig ohne Zersetzung. Schon BUFF¹ beobachtete, daß Kaliumdichromat, 30 Minuten unter Luftabschluß geschmolzen, infolge Abgabe von Sauerstoff 0.02% an Gewicht verlor; beim Auflösen des Dichromats in Wasser blieb ein kleiner Rückstand von grünem Chromoxyd. Auch ich beobachtete, daß Schmelzen, die auf etwa 1000° erhitzt waren, geringe Mengen eines schwarzgrünen in Wasser unlöslichen Chromoxyds enthielten; die erstarrten Schmelzen besaßen dann statt einer rotgelben eine ins Bräunliche gehende Farbe. Ein wesentlicher Einfluß dieser Zersetzung auf die Schmelztemperatur konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Zusammenfassung.

1. Kaliummonochromat existiert in zwei krystallinischen Modifikationen, welche sich bei 666° ineinander umwandeln. Die bei höherer Temperatur existierende α -Form bildet mit hexagonalem α -Kaliumsulfat, die bei gewöhnlicher Temperatur bestehende rhombische β -Form, mit β -Kaliumsulfat eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen. Die Schmelz- und die Umwandlungskurven zeigen weder ein Maximum noch ein Minimum. Die Farbenänderung des β -Kaliumchromats mit der Temperatur erfolgt allmählich und zeigt keine polymorphe Änderung an.

2. Die Chromsäure schmilzt bei ca. 196° unter geringer Zersetzung; die Schmelze läßt sich leicht um 26° unterkühlen. Gegen 200° wird die Zersetzung der Chromsäure schon sehr merklich.

3. Es gelingt nicht, Schmelzen von Chromsäure und Kaliumchromat mit mehr als 50 Mol.-% CrO_3 ohne Zersetzung der Chromsäure herzustellen. Kaliumdichromat zersetzt sich beim Erhitzen auf die Schmelztemperatur des Monochromats (971°) merklich unter Abscheidung niederer Oxyde des Chroms.

4. Schmelzpunkt des Kaliummonochromats 971°, des Dichromats 396°, eutektischer Punkt für $(\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ 393° mit einer Schmelze der Zusammensetzung 99 Gew.-% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Zusammensetzung der Schmelze bei der Umwandlung $\alpha\text{-K}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons \beta\text{-K}_2\text{CrO}_4$ bei 666° ca. 75.5 Gew.-% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

¹ BUFF, *Ann. d. Chem.* **110** (1859), 257.

Charlottenburg, im Dezember 1907.